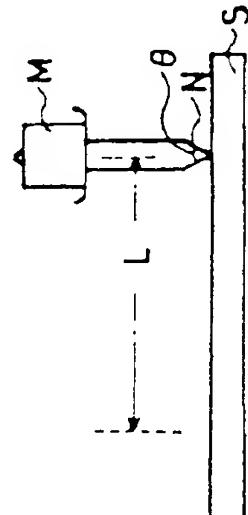


## (54) POLYURETHANE ELASTOMER COMPOSITION

(11) 4-213316 (A) (13) 4.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-3079 (22) 16.1.1991 (33) JP (31) 90p.339077 (32) 30.11.1990  
 (71) NITTA IND CORP (72) TOSHIAKI KASAZAKI(1)  
 (51) Int. Cl. C08G18-66, C08G18/32, C08G18-48

**PURPOSE:** To provide a polyurethane elastomer composition excellent in heat and water resistances by using MBOCA which is an inexpensive low-melting curing agent of good workability.

**CONSTITUTION:** A polyurethane elastomer composition mainly consisting of p-phenylene diisocyanate, polytetramethylene ether glycol and 4,4'-methylenebis(o-chloroaniline), wherein the molecular weight distribution of the polytetramethylene ether glycol satisfies the relationship  $M_w/M_n < 2.0$  (wherein  $M_w$  is the weight-average molecular weight, and  $M_n$  is the number-average molecular weight), and the  $M_n$  of the polytetramethylene ether glycol is 1100 or above.



## (54) ENERGY-ABSORBING MEMBER

(11) 4-213317 (A) (13) 4.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-60332 (22) 25.3.1991 (33) JP (31) 90p.105052 (32) 20.4.1990  
 (71) BRIDGESTONE CORP (72) YOSHIHIRO YAMAMOTO  
 (51) Int. Cl. C08G18/66, C08G18/36, F16F15/02

**PURPOSE:** To provide an energy-absorbing member having markedly high energy-absorbing characteristics in an extensive temperature range.

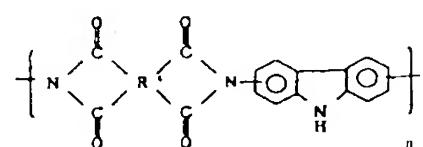
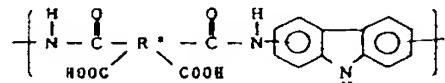
**CONSTITUTION:** An energy-absorbing member which is a urethane elastomer comprising a linear polypropylene glycol having OH groups at both terminals, tri- to penta-functional castor oil polyol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, wherein the ratio of the number of equivalents of the OH groups of the linear polypropylene glycol and the castor oil polyol to the number of equivalents of the NCO groups of the 4,4'-diphenylmethane diisocyanate is 1.20-1.60, and the ratio of the equivalents of the OH groups of the linear polypropylene glycol to the number of equivalents of the OH groups of the castor oil polyol is 1.20-2.00. It is an energy-absorbing member which can be used in an extensive temperature range, is excellent in moldability, processability and productivity, is free from the problem of migration, and is excellent in compression permanent set. Particularly, a member prepared by reacting the above member with an isocyanate compound is further improved in surface properties, appearance, cracking resistance, etc.

## (54) POLYIMIDE COMPOUND, ORGANIC FILM CONTAINING THE SAME COMPOUND, AND PHOTOCONDUCTIVE ELEMENT CONTAINING THE FILM

(11) 4-213326 (A) (13) 4.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-53255 (22) 26.2.1991 (33) JP (31) 90p.93234 (32) 10.4.1990(2)  
 (71) CANON INC (72) HARUNORI KAWADA(6)  
 (51) Int. Cl. C08G73/10, H01L31/04, H01L31/0344

**PURPOSE:** To obtain a polyimide compound which is improved in heat resistance and processability and can give a photoconductive organic film excellent in environmental stability and processability into thin film by introducing a carbazole skeleton into each repeating unit.

**CONSTITUTION:** A polyamic acid (derivative) of formula I (wherein  $R^2$  is a 5-13C bivalent organic group) is obtained by the polyaddition of a diaminocarbazole (e.g. 3,6-diaminocarbazole) with a tetracarboxylic acid dianhydride (e.g. pyromellitic dianhydride), and is imidized by heating to 150-300°C or chemical treatment to obtain the title compound of formula II (wherein  $R^1$  is a 5-13C tetravalent organic group) containing a carbazole skeleton in each repeating unit. A solution of the polyamic acid is applied to a substrate and imidized by drying to obtain a photoconductive organic film comprising a polyimide compound of formula II.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-213316

(43) 公開日 平成4年(1992)8月4日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/66	NEV	7602-4 J		
18/32	NDT	7602-4 J		
18/48	NDZ	7602-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全9頁)

(21) 出願番号	特願平3-3079	(71) 出願人	000111085 ニツタ株式会社 大阪府大阪市中央区本町1丁目8番12号
(22) 出願日	平成3年(1991)1月16日	(72) 発明者	笠崎 敏明 奈良県大和郡山市池沢町172 ニツタ株式会社奈良工場内
(31) 優先権主張番号	特願平2-339077	(72) 発明者	杉野 誠 奈良県大和郡山市池沢町172 ニツタ株式会社奈良工場内
(32) 優先日	平2(1990)11月30日	(74) 代理人	弁理士 辻本 一義
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンエラストマー組成物

(57) 【要約】

【目的】 安価であり融点が低く作業性のよい硬化剤であるMBOCAを用いて、耐熱性および耐水性に優れるポリウレタンエラストマー組成物を提起すること。

【構成】 パラフェニレンジイソシアネートと、ポリテトラメチレンエーテルグリコールと、4, 4'-メチレンビス(O-クロロアニリン)を主成分とし、前記ポリテトラメチレンエーテルグリコールの分子量分布が、M<sub>v</sub> を質量平均分子量、M<sub>n</sub> を数平均分子量としたときに、

$$M_v / M_n < 2.0$$

であり、

且つ、前記ポリテトラメチレンエーテルグリコールの数平均分子量M<sub>n</sub> が、1, 100以上であることとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パラフェニレンジイソシアネートと、ボリテトラメチレンエーテルグリコールと、4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン)を主成分とし、前記ボリテトラメチレンエーテルグリコールの分子量分布が、 $M_w$  を重量平均分子量、 $M_n$  を数平均分子量としたときに、

$$M_w/M_n < 2.0$$

であり、

且つ、前記ボリテトラメチレンエーテルグリコールの数平均分子量 $M_n$  が、1, 100以上であることを特徴とするポリウレタンエラストマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この出願の発明はポリウレタンエラストマー組成物に関する、更に詳細には耐熱性および耐水性を向上せしめたポリウレタンエラストマー組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリウレタンエラストマー組成物の製造方法として、ポリオールと過剰のポリイソシアネートとを反応させて末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを形成させ、次いでこれに硬化剤を反応させて製造する方法、所謂プレポリマー法が知られている。

【0003】 従来、上記プレポリマー法により、次のような組成でポリウレタンエラストマー組成物を製造していた。即ち、アジプレン(Union Chemical 社商標)に代表される2, 4-トリレンジイソシアネート、またはこの2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物から製造されるプレポリマーを4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン) [=MBOCA、以下適宜単にMBOCAと略す]、2, 6-ジクロロ-P-フェニレンジアミン、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン等の芳香族ジアミンの硬化剤で硬化、また4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート [=MDI] から製造されるプレポリマーを1, 4-ブタンジオール [=1, 4-BG] および1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン [=BHEB] 等のジオール系の硬化剤で硬化させるものである。

【0004】 こうして製造されるポリウレタンエラストマーは機械的特性が優れているため、従来よりベルト・ローラ類等の各種成型体として、さらには弾性シート等に利用されている。しかし、上記組成で得られたポリウレタンエラストマー組成物は、エボキシ樹脂等の他の樹脂組成物に較べ耐熱性の点で十分に満足できるものではないので高温環境下での使用には適さない。

【0005】 そこで、ポリイソシアネートの組成としてパラフェニレンジイソシアネート [=PPDI、以下適

10

20

30

40

50

宜単にPPDIと略す] を用いて製造することが検討され、パラフェニレンジイソシアネート [=PPDI] は反応が速いことに鑑み、硬化剤として1, 4-ブタンジオール [=1, 4-BG] 及び1, 4ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン [=BHEB] 等のジオール系の化合物が有効であることが知られている (Urethane chemistry and Application ACS Symposium Series), 172巻, 第419~431頁, 1981年, デトロイト大学)。

【0006】 ところが、パラフェニレンジイソシアネート [=PPDI] に上記ジオール系の硬化剤を用いた場合、離型時間が長く生産性において問題点を有し、さらに耐熱性を初めとする機械的特性においても満足できるものではなかった。よって、パラフェニレンジイソシアネート [=PPDI] に対する硬化剤としてジオール系の化合物ではなくジアミン系のものの適用の可否が模索され、そのジアミン系のものの中で、4, 4'-メチレンビス(ジクロロアニリン) [=TCDAM、以下適宜単にTCDAMと略す] を使用する製造方法が提案されている(特開昭63-270723)。

【0007】 しかし、上記硬化剤4, 4'-メチレンビス(ジクロロアニリン) [=TCDAM] を使用した場合、作業性及びそのコスト面で難点があり、またこうして製造されたウレタンエラストマー組成物は耐熱性には優れるが、耐水性が十分満足できるものではなかった。ところで同じくジアミン系の硬化剤には、上記した4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン) [=MBOCA] がある。

【0008】 ところが、パラフェニレンジイソシアネート [=PPDI] 系のウレタンプレポリマーに、硬化剤として上記4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン) [=MBOCA] を用いた場合、前記公報で述べられているようにポットライフが0.5分であり、製造時のポットライフが極度に短いので従来の技術ではウレタンエラストマー組成物を製造することは出来なかった。

【0009】 だが、4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン) [=MBOCA] は上記4, 4'-メチレンビス(ジクロロアニリン) [=TCDAM] に較べて比較的安価であり、その融点も若干低め(TCDAMの融点は155~170°C、MBOCAの融点は98°C以上)で取扱いやすく製造に適度であるという利点を有している。

【0010】 また生成ウレタンエラストマーの機械的強度および耐摩耗性・耐油性等の見地から従来のポリウレタンは硬化剤として主に4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン) [=MBOCA] を使用しており、各種成型体での実績も高いことよりMBOCAの利点に着目し、その使用を検討するに至った。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 上述のようにこの発明

は、安価であり融点が低く作業性のよい硬化剤であるMBOCAを用いて、耐熱性および耐水性に優れるポリウレタンエラストマー組成物を提起することを課題とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記のような現状に鑑み研究を重ねた結果、以下の技術的手段を採用すると上記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明のポリウレタンエラストマー組成物は、パラフェニレンジイソシアネートと、ポリテトラメチレンエーテルグリコールと、4, 4'-メチレンビス(オークロロアニリン)を主成分とし、前記ポリテトラメチレンエーテルグリコールの分子量分布が、 $M_w$  を重量平均分子量、 $M_n$  を数平均分子量としたときに、

$$M_w / M_n < 2.0$$

であり、

且つ、前記ポリテトラメチレンエーテルグリコールの数平均分子量 $M_n$  が、1, 100以上であることとした。

【0013】上記組合せによりポリテトラメチレンエーテルグリコールの分子量分布が、

$$M_w / M_n < 2.0$$

とすると、ポットライフが従来よりも長くなり、これによりポリウレタンエラストマー組成物を製造する事が可能となった。ポリテトラメチレンエーテルグリコールの分子量分布を上記範囲に限ったのは、上記範囲より大きいものとすると、ポットライフが短くなり過ぎて、混合、注型等の作業が難しく、製造が極めて困難となるからである。

【0014】これは、従来のようにポリテトラメチレンエーテルグリコールの分子量分布が上記範囲より広い場合、ウレタンプレポリマーと硬化剤との反応において、ポリテトラメチレンエーテルグリコールの低分子量のものが硬化反応を促進することによりポットライフが短くなつたと考えられるからである。ポリウレタンの製造において、ポットライフは特に重要であり、その反応性の調節がなされていないプレポリマーを使用する際は、例えば反応が速すぎて作業性を著しく低下させる。また、ロット間の反応性の不均衡が大きく様々なトラブルが発生する。反応性の不均衡はさらにポリウレタンの品質の不均一の原因ともなる。

【0015】ポリテトラメチレンエーテルグリコールの数平均分子量 $M_n$  は、1, 100以上であることが必要である。この数平均分子量 $M_n$  を1, 100以上あるものに限定したのは、数平均分子量 $M_n$  が、1, 100未満の場合は、硬化時のポットライフが短すぎて成型が非常に困難だからである。

【0016】本発明のポリウレタンエラストマー組成物は、パラフェニレンジイソシアネートと、分子量分布の狭いポリテトラメチレンエーテルグリコールと、4,

4'-メチレンビス(オークロロアニリン)を主成分とするものであり、必要に応じてその他の成分を含有してもよい。例えば、ポリオールの成分として、本発明で発現した特性を損なわない程度に他の成分のものを含有せしめてもよい。例えば、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレンオキサイド/ブロビレンオキサイド共重合体、テトラヒドロフラン/エチレンオキサイド共重合体、テトラヒドロフラン/ブロビレンオキサイド共重合体、その他のポリオールのうち一種または二種以上をポリテトラメチレンエーテルグリコールにブレンドして用いてもよい。

【0017】上記ポリウレタンエラストマー組成物は、添加剤等を含有するものとしてもよい。本件発明に用いうる添加剤は、可塑剤、難燃剤、充填剤、安定剤、着色剤等である。可塑剤としては、例えばタル酸ジオクチル(DOP)、タル酸ジブチル(DBP)、アジピン酸ジオクチル(DOA)、リン酸トリクレジル(TCP)、塩素系パラフィンなどが利用出来る。

【0018】難燃剤としては、トリス-( $\beta$ -オクチルホスフェート、トリス(2-ヒドロエチルホスフェート等の磷酸エチル類、ジブロムネオベンチルグリコール、トリブロムネオベンチルアルコール等のブロム化合物等が利用出来る。充填剤は、例えばガラス繊維、カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、カオリナイト、ゼオライト、珪藻土、バーライト、バーミキュライト、二酸化チタン等が使用出来る。

【0019】安定剤としては、従来より使用されている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、加水分解防止剤等が利用できる。酸化防止剤は、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化物分解剤などとして作用し、前者には立体障害を持ったフェノール類や芳香族アミン類がある。ラジカル連鎖禁止剤として、ブチル化ヒドロキシトルエン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ- $t$ ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 $n$ -オクタデシル- $\beta$ -(4'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ- $t$ ブチルフェニル)プロピオネート、1, 3, 5トリス(4- $t$ ブチル-3ヒドロキシ-2, 6ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、トリエチレングリコールビス3-(2- $t$ ブチル-4ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート等が使用可能である。

【0020】過酸化物分解剤として、4, 4'-チオビス(6- $t$ -ブチル- $m$ -クレゾール、ジラウリル-チオジプロピオネート、ジステアリルチオ-ジプロピオネート、チオフェニルホスファイト等が使用可能である。紫外線吸収剤として、サリチル酸系のフェニルサリシレート、 $P$ - $t$ -ブチルフェニルサリシレート、ベンゾフェノン系の2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4- $n$ -オクトキシベンゾフェノン、ベンゾトリ

5

アゾール系の2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミノフェニル)ベンゾトリアゾール、シアレアクリレート系のエチル-2-シアノ-3,5-ジフェニルアクリレート、2(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が使用可能である。

【0021】UVスクリーンとして、カーボンブラック・亜鉛華などの顔料等が使用可能である。光安定剤として、ヒンダードアミンがある。ヒンダードアミンとしては、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ベンタメチル-4-ビペリジル)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン重結合物、ボリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ローブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ベンタメチル-4-ビペリジル)などが使用可能である。

【0022】加水分解防止剤として、カルボジイミド系のスタバクゾール・1、PCD(バイエル社)、ヘキサメチレンテトラアミン、アゾジカーボンアミド、4-t-ブチルカテコール等が使用可能である。前記ポリテトラメチレンエーテルグリコールとバラフェニレンジイソシアネートとを反応させてウレタンプレポリマーを製造するための方法としては、特に限定されず、例えば、反応温度、反応時間、溶媒の有無等を含めて公知の方法で行うこともできる。

【0023】このようにして得られるプレポリマーのイソシアネート基含有量は1重量%~20重量%になるように有機ポリイソシアネートと活性水素含有化合物と反応せしめる必要がある。得られるプレポリマーのイソシアネート基含有量が20重量%を越えて大になると遊離のバラフェニレンジイソシアネートが多くなり、ウレタンプレポリマーの貯蔵安定性が劣るようになる。

【0024】また、1重量%よりも小さくなると、ウレタンプレポリマーとしてはイソシアネート基含有量が低く粘度が非常に高くなるため取扱いが困難である。

【0025】

【実施例】以下、この出願の発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

(実施例1)

平均分子量(数平均分子量 $M_n$ を指す。以下同じ)が1,209で分子量分布の狭い( $M_w/M_n = 1.6$ )

10 6

ポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG1200SN)100重量部に、バラフェニレンジイソシアネート(=PPDI、デュポン社製)を26.5重量部加え、窒素気流下、85℃で2時間反応させて末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。

【0026】得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は5.37%(理論値5.49%)であった。このプレポリマー100重量部を90℃に保温し、4,4'-メチレンビス(オークロロアニリン)

【=MBOCA】(イハラケミカル工業株式会社製、イハラキュミアンMT、以下同じ)15.4重量部を120℃で溶融させて混合し、予め110℃に保温しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オーブン中に放置し、硬化反応を完結させてシートを得た。

【0027】得られたシートをJIS3号ダンベルで打ち抜いて各種試験に供した。この際ポットライフ(流动性を有するウレタンプレポリマーに硬化剤を加えてから粘度が上昇して注型作業ができなくなるまでの時間、以下同様)は2分50秒であった。

(実施例2)

平均分子量(数平均分子量 $M_n$ を指す。以下同じ)が1,368で分子量分布の狭い( $M_w/M_n = 1.5$ )ポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG1400SN)100重量部に、バラフェニレンジイソシアネート(=PPDI、デュポン社製)を23.4重量部加え、窒素気流下、85℃で2時間反応させて末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。

【0028】得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は4.66%(理論値4.97%)であった。このプレポリマー100重量部を90℃に保温し、4,4'-メチレンビス(オーカロロアニリン)

【=MBOCA】(イハラケミカル工業株式会社製、イハラキュミアンMT、以下同じ)13.3重量部を120℃で溶融させて混合し、予め110℃に保温しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オーブン中に放置し、硬化反応を完結させてシートを得た。

【0029】得られたシートをJIS3号ダンベルで打ち抜いて各種試験に供した。この際ポットライフは3分15秒であった。

(実施例3)

平均分子量(数平均分子量 $M_n$ を指す。以下同じ)が1,533で分子量分布の狭い( $M_w/M_n = 1.5$ )ポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG1500SN)100重量部に、バラフェニレンジイソシアネート(=PPDI、デュポン社製)を20.9重量部加え、窒素気流下、8

7

5℃で2時間反応させて末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。

【0030】得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は4.35% (理論値4.53%) であった。このプレポリマー100重量部を90℃に保溫し、4,4'-メチレンビス(オークロロアニリン)

【=MBOCA】(イハラケミカル工業株式会社製、イハラキュミアンMT、以下同じ) 12.4重量部を120℃で溶融させて混合し、予め110℃に保溫しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オープン中に放置し、硬化反応を完結させてシートを得た。

【0031】得られたシートをJIS3号ダンベルで打ち抜いて各種試験に供した。この際ポットライフは3分30秒であった。

(実施例4)

平均分子量が2,029で分子量分布の狭い( $M_w/M_n = 1.4$ ) ポリテトラメチレンエーテルグリコール(=PTMG、保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG2000SN) 100重量部に、バラフェニレンジイソシアネート(=PPDI、デュポン社製)を15.8重量部加え、空素気流下、85℃で2時間反応させて、末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。

【0032】得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は3.46% (理論値3.58%) であった。このプレポリマー100重量部を90℃に保溫し、4,4'-メチレンビス(オークロロアニリン)

【=MBOCA】9.9重量部を120℃で溶融させて混合し、予め110℃に保溫しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オープン中に放置し、硬化反応を完結させてシートを得た。得られたシートをJIS3号ダンベルで打ち抜いて各種試験に供した。

【0033】この際、ポットライフは5分間であった。

(実施例5)

平均分子量が2,953で分子量分布の狭い( $M_w/M_n = 1.7$ ) ポリテトラメチレンエーテルグリコール(=PTMG、保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG3000) 100重量部に、バラフェニレンジイソシアネート(=PPDI、デュポン社製)を10.9重量部加え、空素気流下、85℃で2時間反応させて、末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。

【0034】得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は2.54% (理論値2.57%) であった。このプレポリマー100重量部を90℃に保溫し、4,4'-メチレンビス(オークロロアニリン)

【=MBOCA】7.3重量部を120℃で溶融させて混合し、予め110℃に保溫しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オープン中に放置

50

8

し、硬化反応を完結させてシートを得た。得られたシートをJIS3号ダンベルで打ち抜いて各種試験に供した。

【0035】この際ポットライフは7分30秒であった。

(比較例1)

平均分子量が1,005で、分子量分布の狭い( $M_w/M_n = 1.6$ ) ポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG1000S)

10

100重量部に、バラフェニレンジイソシアネート(デュポン社製)を31.9重量部加え、空素気流下、85℃で2時間反応させて末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は6.10% (理論値6.34%) であった。

20

【0036】このプレポリマー100重量部を90℃に保溫し、4,4'-メチレンビス(オークロロアニリン)【=MBOCA】17.5重量部を120℃で溶融させて混合し、予め110℃に保溫しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オープン中に放置し、硬化反応を完結させたが、ポットライフは1分30秒と短く、シート状成型物を得ることが出来なかつた。

(比較例2)

平均分子量が2,026で、通常の分子量分布( $M_w/M_n = 2.0$ ) のポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG2000) 100重量部に、バラフェニレンジイソシアネート(デュポン社製)を15.8重量部加え、空素気流下、85℃で2時間反応させて末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は3.55% (理論値3.58%) であった。

30

【0037】このプレポリマー100重量部を90℃に保溫し、4,4'-メチレンビス(オークロロアニリン)【=MBOCA】10.2重量部を120℃で溶融させて混合し、予め110℃に保溫しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オープン中に放置し、硬化反応を完結させたが、ポットライフは30秒と短く、シート状成型物を得ることが出来なかつた。

40

(比較例3)

平均分子量が2,029で分子量分布の狭い( $M_w/M_n = 1.4$ ) ポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG2000S) 100重量部に、バラフェニレンジイソシアネート(デュポン社製)を15.8重量部加え、空素気流下、85℃で2時間反応させて末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は3.46% (理論値3.58%) であった。

50

9

【0038】このプレポリマー100重量部を90℃に保温し、4, 4'-メチレンビス(ジクロロアニリン)(=TCDAM)12.8重量部を140℃で溶融させて混合し、予め110℃に保温しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オープン中に放置し、硬化反応を完結させてシートを得た。得られたシートをJIS3号ダンベルで打ち抜いて各種試験に供した。

【0039】この際、ポットライフは16分間であった。

(比較例4)

平均分子量が2,029で、通常の分子量分布( $M_w/M_n = 2.0$ )のポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG2000)100重量部に、パラフェニレンジイソシアネート(デュポン社製)を15.8重量部加え、窒素気流下、85℃で2時間反応させて末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は3.55%(理論値3.58%)であった。

【0040】このプレポリマー100重量部を90℃に保温し、4, 4'-メチレンビス(ジクロロアニリン)(=TCDAM)12.8重量部を140℃で溶融させて混合し、予め110℃に保温しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、110℃で10時間、オープン中に放置し、硬化反応を完結させてシートを得た。得られたシートをJIS3号ダンベルで打ち抜いて各種試験に供した。

【0041】この際、ポットライフは10分間であった。

(比較例5)

平均分子量が1,036で、通常の分子量分布( $M_w/M_n$

$= 2.1$ )のポリテトラメチレンエーテルグリコール(保土谷化学工業株式会社製・商品名PTG1000)100重量部に、トリレンジイソシアネート(=TDI、日本ポリウレタン工業株式会社製・コロネットT-100)を25.2重量部加え、窒素気流下、80℃で4時間反応させて末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを得た。得られたプレポリマーのイソシアネート基(NCO)含有量は3.24%(理論値3.24%)であった。

【0042】このプレポリマー100重量部を80℃に保温し、4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン)(=MBOCA)9.3重量部を120℃で溶融させて混合し、予め110℃に保温しておいた厚み2mmの金型に注ぎ込み、100℃で16時間、オープン中に放置し、硬化反応を完結させてシートを得た。得られたシートをJIS3号ダンベルで打ち抜いて各種試験に供した。

【0043】この際、ポットライフは15分間であった。尚、この比較例4のウレタンエラストマーは、現在汎用的にベルトやロール等に使用されているものである。次に、上述のようにして得た実施例1乃至5、比較例3乃至5においてJIS3号ダンベルで打ち抜いて作製した試料により、以下の如く耐加水分解性試験及び耐熱老化性試験をおこなった。

【0044】本出願において、耐水性を評価する手段として耐加水分解性試験を行った。この耐加水分解性試験を行うため、上記試料を恒温恒湿槽に入れ、80℃飽和水蒸気中、28日間放置したところ、各物性値は各実施例は表1に示す如く、各比較例は表2に示す如く変化した。

【0045】

【表1】

	イソカート	ポリオール	硬化剤	ポットライフ		Hs	M <sub>100</sub>	M <sub>200</sub>	M <sub>300</sub>	Tb	Eb
実施例1	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 1.6 M <sub>w</sub> = 1, 209	MBOCA	2分50秒	試験前 試験後 保持率	85 83 -2	140 112 80	169 127 75	224 157 70	360 326 91	410 570 139
実施例2	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 1.5 M <sub>w</sub> = 1, 368	MBOCA	3分15秒	試験前 試験後 保持率	94 91 -3	116 92 79	144 107 74	190 129 68	317 285 90	430 600 140
実施例3	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 1.5 M <sub>w</sub> = 1, 533	MBOCA	3分30秒	試験前 試験後 保持率	92 89 -3	97 80 82	116 88 76	147 104 71	321 298 93	500 650 130
実施例4	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 1.4 M <sub>w</sub> = 2, 029	MBOCA	5分	試験前 試験後 保持率	89 85 -4	75 59 79	99 71 72	134 88 66	340 316 93	480 720 150
実施例5	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 1.7 M <sub>w</sub> = 2, 953	MBOCA	7分30秒	試験前 試験後 保持率	83 79 -4	51 40 78	69 48 70	105 87 64	360 313 87	580 870 150

【0046】

【表2】

	イソカート	ポリオール	硬化剤	ポットライフ		Hs	M <sub>100</sub>	M <sub>200</sub>	M <sub>300</sub>	Tb	Eb
比較例1	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 1.6 M <sub>w</sub> = 1, 005	MBOCA	1分30秒 シートできず	試験前 試験後 保持率	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
比較例2	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 2.0 M <sub>w</sub> = 2, 028	MBOCA	30秒 シートできず	試験前 試験後 保持率	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
比較例3	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 1.4 M <sub>w</sub> = 2, 028	TCDAM	16分	試験前 試験後 保持率	86 81 -5	60 44 73	82 53 65	120 64 53	331 174 57	520 910 175
比較例4	PPDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 2.0 M <sub>w</sub> = 2, 028	TCDAM	10分	試験前 試験後 保持率	85 79 -6	57 39 68	81 48 59	118 59 50	323 158 49	500 950 190
比較例5	TDI	PTMG M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> = 2.1 M <sub>w</sub> = 1, 036	MBOCA	15分	試験前 試験後 保持率	87 80 -7	54 35 65	75 43 57	100 52 48	366 87 24	450 980 220

【0047】また、耐熱老化性試験を行うため、上記各試料を100℃ギヤーオーブン中で56日間、放置したところ各物性値は各実施例は表3に示す如く、各比較例

は表4に示す如く変化した。

【0048】

【表3】

		Hs	M <sub>100</sub>	M <sub>200</sub>	M <sub>300</sub>	Tb	Eb
実験例1	試験前	95	140	160	224	360	410
	試験後	64	135	154	190	310	620
	保持率	-1	96	91	85	86	151
実験例2	試験前	94	116	144	180	317	480
	試験後	93	111	130	157	270	660
	保持率	-1	96	90	83	88	153
実験例3	試験前	92	97	116	147	321	500
	試験後	91	94	108	128	283	750
	保持率	-1	97	93	87	88	150
実験例4	試験前	89	75	99	134	340	480
	試験後	88	72	89	107	291	770
	保持率	-1	98	90	80	86	160
実験例5	試験前	88	51	69	105	380	580
	試験後	81	49	61	83	310	930
	保持率	-2	98	88	79	86	160

【0049】

【表4】

		Hs	M <sub>100</sub>	M <sub>200</sub>	M <sub>300</sub>	Tb	Eb
比較例1	試験前	-	-	-	-	-	-
	試験後	-	-	-	-	-	-
	保持率	-	-	-	-	-	-
比較例2	試験前	-	-	-	-	-	-
	試験後	-	-	-	-	-	-
	保持率	-	-	-	-	-	-
比較例3	試験前	86	60	82	120	331	520
	試験後	85	58	76	93	290	780
	保持率	-1	97	93	78	88	150
比較例4	試験前	85	57	81	118	323	500
	試験後	84	55	75	94	281	790
	保持率	-1	97	83	80	87	158
比較例5	試験前	87	54	75	109	366	450
	試験後	83	39	50	61	150	720
	保持率	-4	72	67	56	41	160

【0050】表1から表4において、Hsは硬さ (JIS A) を、M<sub>100</sub>は100%モジュラス (Kgf/cm<sup>2</sup>) を、M<sub>200</sub>は200%モジュラス (Kgf/cm<sup>2</sup>) を、M<sub>300</sub>は300%モジュラス (Kgf/cm<sup>2</sup>) を、Tbは引っ張り強度 (Kgf/cm<sup>2</sup>) を、Ebは伸び (%) を示し、これらの物性はJIS-K-6301に従って測定した。また、括弧( )中に耐加水分解試験前に対する

試験後の上記諸物性の保持率を表している。

【0051】次に上記表1乃至表4に従い、本発明に係るポリウレタンエラストマー組成物の物性の耐加水分解性試験及び耐熱老化性試験の前後に渡る変化を評価する。この試験結果において、表に示したように引っ張り強度の耐加水分解試験前に対する試験後の保持率は、比較例3は57%、比較例4は49%、比較例5は24%

15

に対し、実施例1では91%、実施例2では90%、実施例3及び実施例4では93%、実施例5では87%と非常に優れたものである。

【0052】また、耐熱老化性試験の前後に渡る諸物性の変化も、実施例に係るものは汎用に使用されている比較例5に較べて優れており、またその他の比較例に示したものと同等の特性を有している。本発明のポリウレタンエラストマー組成物は、上記のような優れた特性を有するので、ローラ、歯付きベルト、平ベルト、Vベルト、丸ベルト等の伝動用ないし搬送用の各種ベルト、さらには各種成型体等あらゆる用途に好適に適用することが

16

出来る。

【0053】

【効果】この出願の発明は前述のような構成を有するものであり、硬化剤として、TCDAMよりも比較的安価であり、作業性が良く、各種成型体で実績のある4,4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン) [MBOCA]を使用することが可能となる。

【0054】また、製造したポリウレタンエラストマー組成物は、従来と同等の諸物性を有したうえ、耐熱性が良くなり更に耐水性が向上したものとなる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年1月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】表1から表4において、H<sub>s</sub> は硬さ (J I

S A) を、M<sub>100</sub> は100%モジュラス (Kgf/cm<sup>2</sup>) を、M<sub>200</sub> は200%モジュラス (Kgf/cm<sup>2</sup>) を、M<sub>300</sub> は300%モジュラス (Kgf/cm<sup>2</sup>) を、T<sub>b</sub> は引っ張り強度 (Kgf/cm<sup>2</sup>) を、E<sub>b</sub> は伸び (%) を示し、これらの物性はJIS-K-6301に従って測定した。また、保持率は、試験後の値/試験前の値 × 100 (%) を示す。〔但し、H<sub>s</sub> は変化量を示す〕。